

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-242514

(43)Date of publication of application : 11.09.1998

(51)Int.Cl.

H01L 33/00
H01L 29/43

(21)Application number : 10-093720

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 06.04.1998

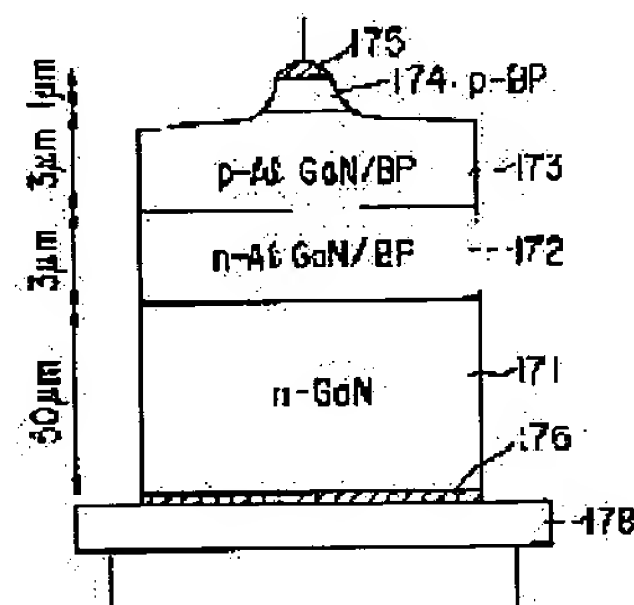
(72)Inventor : IZUMITANI TOSHIHIDE
HATANO GOKOU
OBA YASUO

(54) SEMICONDUCTOR BLUE COLOR LIGHT EMITTING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a high luminance semiconductor blue color light emitting device made of new compound semiconductor material.

SOLUTION: A semiconductor blue color light emitting device made of compound complex material has an n-type GaN layer 171, a p-n junction light emitting part which is formed on the layer 171 and consists of an n-type layer 172 and a p-type layer 173 which are made of GaAlN system material, a p-type contact layer 174 which is formed into a mesa-shape on the p-type layer 173 of the light emitting part, a p-side electrode 175 formed on the layer 174 and an n-side electrode 176 which is so formed as to be brought into direct contact with the n-type GaN layer 171.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-242514

(43)公開日 平成10年(1998) 9月11日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00
29/43

H 0 1 L 33/00
29/46

C
H

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平10-93720
(62)分割の表示 特願平1-110503の分割
(22)出願日 平成1年(1989) 4月28日

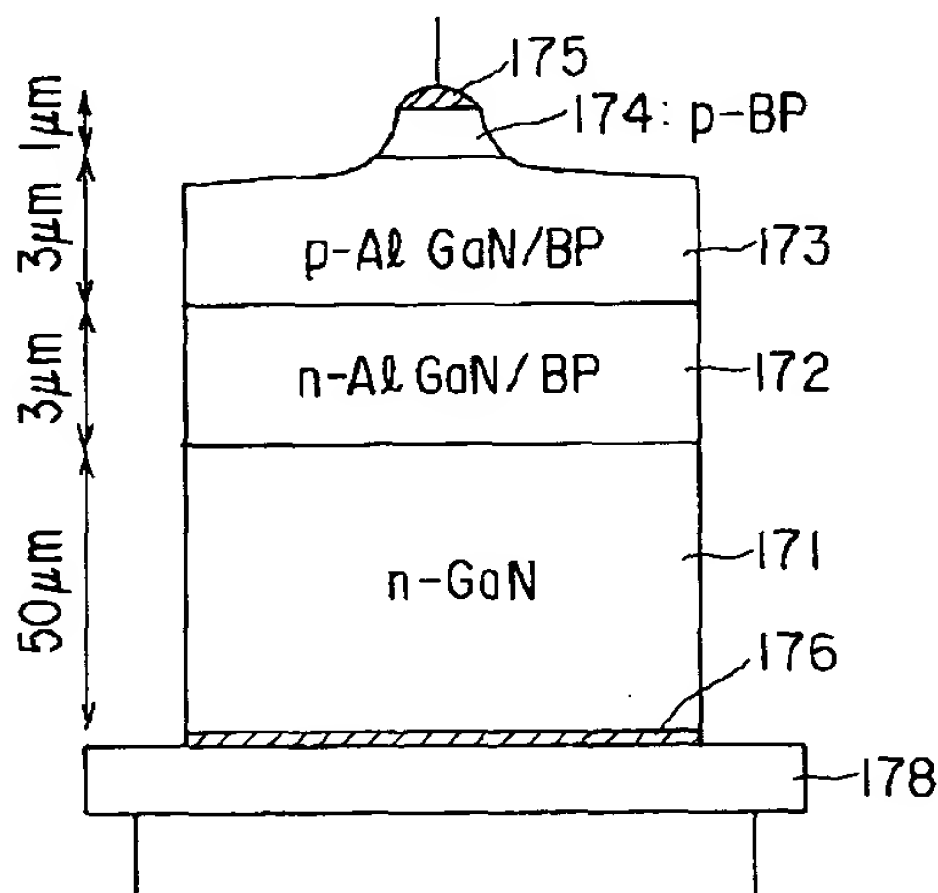
(71)出願人 000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(72)発明者 泉谷 敏英
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内
(72)発明者 波多野 吾紅
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内
(72)発明者 大場 康夫
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54)【発明の名称】 青色半導体発光素子

(57)【要約】

【課題】 新しい化合物半導体材料を用いた輝度の高い青色半導体発光素子を実現する。

【解決手段】 化合物煩瑣材料を用いた青色半導体発光素子において、n型Ga_{0.9}N層171上にGa_{0.4}Al_{0.6}N系材料からなるn型層172とp型層173を積層して形成されたpn接合発光部と、この発光部のp型層173上にメサ状に形成されたp型コンタクト層174と、このp型コンタクト174層上に形成されたp側電極175と、n型Ga_{0.9}N層171に直接接触して形成されたn側電極176とを備えている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 n型Ga_{0.5}Al_{0.5}N系材料からなるn型層とp型層を積層して形成されたpn接合発光部と、この発光部のp型層上に形成されたp型コンタクト層と、このp型コンタクト層上に形成されたp側電極と、前記n型Ga_{0.5}Al_{0.5}N層に直接接触して形成されたn側電極とを具備してなることを特徴とする青色半導体発光素子。

【請求項2】 前記p型コンタクト層は、メサ状に形成されていることを特徴とする請求項1記載の青色半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、広バンドギャップの化合物半導体材料を用いた短波長の青色半導体発光素子(LED)に関する。

【0002】

【従来の技術】 高速度かつ高密度の情報処理システムの発展に伴い、短波長のLED特に高輝度の青色LEDの実現が望まれている。青色LEDの実現に有望と思われるIII-V族化合物半導体材料を大きなバンドギャップという観点から見ると、BN(4または8eV)、AlN(6eV)、Ga_{0.5}Al_{0.5}N(3.4eV)、InP(2.4eV)、AlP(2.5eV)、GaP(2.3および2.8eV)等の、軽めのIII族元素の窒化物と燐化物が大きなバンドギャップを有する。

【0003】 しかしながらこれらのうち、BNは、バンドギャップが大きい4配位(sp³)結合を有する高圧相(c-BN)は合成しにくく、しかも3種の多形を有し、混合物もでき易いので使用できない。不純物ドーピングも難しい。InNは、バンドギャップが小さめであり、熱的安定性に乏しく、また普通多結晶しか得られない。AlP、GaPは、いずれもバンドギャップがやや足りない。

【0004】 残るAlN、Ga_{0.5}Al_{0.5}Nは、バンドギャップが大きく、また安定性にも優れており、短波長発光用として適していると言える。ただ、AlN、Ga_{0.5}Al_{0.5}Nは結晶構造がウルツ鉱型(Wurzeite型、以下これをWZ型と略称する)であり、しかもイオン性が大きいと格子欠陥が生じ易く、低抵抗のp型半導体を得ることができない。

【0005】 この様な問題を解決するため、従来の半導体レーザ用に開発された材料であるB、Nを含まないII-V族系の化合物にB、Nを混合してバンドギャップを大きくした材料を得る試みがなされている。しかし、従来用いられている材料とB、Nを含む材料とでは格子定数が20~40%と大きく異なり、また結晶構造も異なるため、安定な結晶は得られていない。例えば、GaPにNを混合した場合、NはGaPの1%以下しか混合できず、十分広いバンドギャップを得ることは不可能であ

った。

【0006】 本発明者らの研究によれば、Ga_{0.5}Al_{0.5}NやAlNで低抵抗のp型結晶が得られないのは、イオン性が大きいことによる欠陥が生じ易いことの他に、これらが閃亜鉛鉱型(Zinc Blende型、以下ZB型と略称する)の結晶構造ではなく、WZ構造を持っていることが本質的な原因であるのが判明している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 以上のように従来、高輝度青色LEDを実現するために必要である、バンドギャップが例えば2.7eV以上と大きく、pn制御が可能で、結晶の質も良い、という条件を満たす半導体材料は存在しなかった。AlN、Ga_{0.5}Al_{0.5}Nなどの窒化物は大きいバンドギャップを得る上で有効な材料であるが、低抵抗のp型層を得ることができなかった。

【0008】 本発明はこの様な点に鑑みなされたもので、新しい化合物半導体材料を用いた青色半導体発光素子を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

（構成）上記課題を解決するために本発明は、次のような構成を採用している。

【0010】 即ち本発明は、化合物半導体材料を用いた青色半導体発光素子において、n型Ga_{0.5}Al_{0.5}N層上にGa_{0.5}Al_{0.5}N系材料からなるn型層とp型層を積層して形成されたpn接合発光部と、この発光部のp型層上に形成されたp型コンタクト層と、このp型コンタクト層上に形成されたp側電極と、前記n型Ga_{0.5}Al_{0.5}N層に直接接触して形成されたn側電極とを具備してなることを特徴とする。ここで、p型コンタクト層は、メサ状に形成されているのが望ましい。

【0011】 （作用）本発明者らの研究によれば、Ga_{0.5}Al_{0.5}N系材料であっても、例えばBPとの多層構造に形成したり、或いはBPとの混晶を形成することにより、安定な結晶を作成できる場合のあることが判明した。そこで本発明では、Ga_{0.5}Al_{0.5}N系材料を用いて青色半導体発光素子を構成し、更にn型Ga_{0.5}Al_{0.5}N層上にGa_{0.5}Al_{0.5}N系のpn接合を形成し、n型Ga_{0.5}Al_{0.5}N層から電極を直接取り出すようにしている。これにより、基台にマウントすべきn側に特別にコンタクト層を設ける必要もなく、発光波長に対して透明な厚い層を下にして基台にマウントすることが可能となる。

【0012】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の詳細を図示の実施形態によつて説明する。

【0013】 図1は、一実施形態のLEDの断面構造である。Siドープのn型GaP基板11上に、バッファ層としてSiドープのn型GaP層12同じくSiドープのn型BP層13が形成され、この上にSiドープのn型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層14、及びMg

ドーブのp型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層15が順次形成されてpn接合を構成している。素子の両面には例えばInからなるオーミック電極16、17が形成されている。

【0014】このLEDは、有機金属気相成長法(MOCVD法)を用いて製造される。その製造方法につき以下に詳しく説明する。

【0015】図2は、その実施形態に用いたマルチチャンバ方式の有機金属気相成長(MOCVD)装置である。図において、21、22および23は石英製の反応管でありそれぞれの上部に位置するガス導入口から必要な原料ガスが取り入れられる。これらの反応管21、22及び23は一つのチャンバ24にその上蓋を貫通して垂直に取付けられている。基板25はグラファイト製サセプタ26上に設置され、各反応管21、22、23の開口に対向するように配置されて外部の高周波コイル27により高温に加熱される。

【0016】サセプタ26は、石英製ホルダ28に取り付けられ、磁性流体シールを介した駆動軸により各反応管21、22、23の下を高速度で移動できるようになっている。駆動は、外部に設置されたコンピュータ制御されたモータにより行われる。サセプタ中央部には熱電対30が置かれ、基板直下の温度をモニタして外部に取出す。そのコード部分は回転によるねじれを防止するためスリップリングが用いられる。反応ガスは、上部噴出口31からの水素ガスのダウンフローの速い流れにより押出され、互いの混合が極力抑制されながら、排気口32からロータリーポンプにより排気される。

【0017】この様なMOCVD装置により、各反応管21、22、23を通して所望の原料ガスを流し、基板25をコンピュータ制御されたモータで移動させることにより、基板25上に任意の積層周期、任意組成を持つて多層構造を作製することができる。この方式では、ガス切替え方式では得られない鋭い濃度変化が容易に実現できる。またこの方式では、急峻なヘテロ界面を作製するためにガスを高速で切替える必要がないため、原料ガスであるNH₃やPH₃の分解速度が遅いという問題をガス流速を低く設定することにより解決することができる。

【0018】このMOCVD装置を用いて図1のLEDを作製した。原料ガスは、メチル基有機金属のトリメチルアルミニウム(TMA)、トリメチルガリウム(TMg)、トリエチル硼素(TEB)、アンモニア(NH₃)、フォスフィン(PH₃)である。基板温度は850~1150℃程度、圧力は0.3気圧、原料ガスの総流量は1l/minであり、成長速度が1μm/hとなるようにガス流量を設定した。

【0019】概略的な各ガス流量は、TMA:1×10⁻⁶mol/min、TMG:1×10⁻⁶mol/min、TEB:1×10⁻⁶mol/min、PH₃:5×

10⁻⁴mol/min、NH₃:1×10⁻³mol/minである。p、nのドーパントにはMgとSiを用いた。これらの不純物ドーピングは、シラン(SiH₄)およびシクロペンタジエニルマグネシウム(CP₂Mg)を原料ガスに混合することにより行った。

【0020】具体的な素子構造を示すと、n型GaP基板11はSiドーブでキャリア濃度1×10¹⁸/cm³、n型GaP層12はSiドーブでキャリア濃度5×10¹⁷/cm³、厚さ3μm、n型BP層13は同じくSiドーブでキャリア濃度2×10¹⁷/cm³、厚さ3μmである。n型GaAlN/BP超格子層14は、GaAlN層1.3nm、BP層0.7nmの2nm周期で、キャリア濃度1×10¹⁷/cm³、厚さ3μm、p型GaAlN/BP超格子層15は、GaAlN層1nm、BP層1nmの2nm周期で、キャリア濃度2×10¹⁶/cm³、厚さ5μmである。

【0021】図3はこの実施形態によるLEDチップ31をレンズを兼ねた樹脂ケース32に埋め込んだ状態を示す。33は内部リード、34は外部リードである。

【0022】この実施形態によるLEDは、樹脂ケースに埋め込んで約5mcdの青色発光が確認された。

【0023】図4は、ダブルヘテロ接合(DH)構造を持つLEDの実施形態の断面図である。p型GaP基板41上にp型GaPバッファ層42、p型BPバッファ層43が順次形成され、この上にp型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層44、アンドーブのGa_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層45、n型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層46が順次形成されている。素子ウェハの両面にオーミック電極47、48が形成されている。

【0024】このLEDも、図2のMOCVD装置を用いてほぼ上記実施形態と同様の条件で作製される。

【0025】具体的な素子構成を説明する。GaP基板41はZnドーブ、キャリア濃度5×10¹⁷/cm³である。この上にキャリア濃度2×10¹⁷/cm³、厚さ3μmのp型GaPバッファ層42および、キャリア濃度1×10¹⁷/cm³、厚さ3μmのp型BPバッファ層43が形成されている。p型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層44は、1.3nm/0.7nmの積層構造でバンドギャップが3.0eV、キャリア濃度1×10¹⁷/cm³、厚さ2μm、アンドーブGa_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層45は、1nm/1nmの積層構造でバンドギャップ2.7eV、キャリア濃度2×10¹⁶/cm³、厚さ0.5μm、n型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層46は、1.3nm/0.7nmの積層構造でバンドギャップ3.0eV、キャリア濃度1×10¹⁷/cm³、厚さ5μmである。

【0026】この実施形態のLEDチップを先の実施形態と同様に樹脂封止することにより、一層輝度の高い青色発光が確認された。

【0027】以上の実施形態では、pn接合を構成する

発光層の各超格子層を積層周期2 nmとし、GaAlN層とBP層の膜厚比は、1:1或いは13:7に設定した例を示した。これらの積層周期や膜厚比は必要に応じて変更することができるが、その場合注意が必要なのは、積層周期が5 nm以下になると電子の局在が顕著になり、その結果高抵抗化すること、またGaAlN層をBP層より薄くするとバンド構造が直接遷移型から間接遷移型に変化して発光効率が低下することである。

【0028】またGaAlN層としてGaとAlが1:1の場合を示したが、この組成比もこれに限られない。さらに図4の実施形態では、GaとAlの組成比を一定に保ったままBPとの膜厚比を変化させることにより超格子層部分のバンドギャップを変化させたが、GaとAlの組成比を変化させることでバンドギャップを変化させることもできる。

【0029】次に、LEDのpn接合を構成する発光層部分の材料として、GaAlN/BP超格子層に代って、ZB構造を有する $Ga_x Al_y B_{1-x-y} N_z P_{1-z}$ 混晶層 ($0 \leq x, y \leq 1, z \sim x+y$) を用いた実施形態を説明する。この様な混晶層は、図2のMOCVD装置を用いて結晶成長を行うに際し、基板の移動を止めて、代りに混合した原料ガスを一つの反応管から導入することにより得られる。ただし原料ガスの相互反応を防止するために、ガスは反応管直前で混合するようにする。

【0030】図5はその様な実施形態のシングルヘテロ構造のLEDの断面図である。GaP基板51は、Siドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{18}/cm^3$ である。この基板51上に、厚さ3 μm 、Siドープのキャリア濃度 $5 \times 10^{17}/cm^3$ のn型GaPバッファ層52と、厚さ3 μm 、Siドープのキャリア濃度 $2 \times 10^{17}/cm^3$ のn型BPバッファ層53が形成されている。このバッファ層上には、n型 $Ga_{0.3} Al_{0.3} N_{0.6} B_{0.4} P_{0.4}$ 混晶層54が形成され、さらにp型 $Ga_{0.25} Al_{0.25} N_{0.5} B_{0.5} P_{0.5}$ 混晶層55が形成されている。

【0031】n型混晶層54は、厚さ3 μm 、Siドープのキャリア濃度 $1 \times 10^{17}/cm^3$ であり、p型混晶層55は厚さ5 μm 、Mgドープのキャリア濃度 $2 \times 10^{16}/cm^3$ である。素子チップ両面には、オーミック電極56、57が形成されている。

【0032】この様にGaN、AlNおよびBPの混晶層を用いてpn接合を構成することにより、混晶層の広いバンドギャップとドーピング制御の容易さから、高輝度の青色LEDが得られる。

【0033】図6は上記実施形態と同様の混晶層を用いたDH構造のLEDの実施形態を示す。p型GaP基板61上にp型GaPバッファ層62、p型BPバッファ層63が形成され、この上に、バンドギャップ3 eVのp型 $Ga_{0.3} Al_{0.3} N_{0.6} B_{0.4} P_{0.4}$ 混晶層64、アンドープでバンドギャップ2.7 eVの $Ga_{0.25} Al$

$_{0.25} N_{0.5} B_{0.5} P_{0.5}$ 混晶層65、さらにバンドギャップ3 eVのn型 $Ga_{0.3} Al_{0.3} N_{0.6} B_{0.4} P_{0.4}$ 混晶層66が順次積層形成されている。p型混晶層63は、厚さ2 μm 、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/cm^3$ 、アンドープ混晶層64は、厚さ0.5 μm 、n型混晶層65は厚さ5 μm 、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/cm^3$ である。

【0034】この実施形態によっても、高輝度の青色発光が認められた。

【0035】以上の実施形態では、GaP基板を用いてこの上に発光層となるpn接合を形成したが、基板と発光層の格子不整合が大きい。GaP層およびBP層をバッファ層として介在させてはいるが、それでも発光層に転位が発生したり、応力が加わるなど、信頼性の点で問題がある。また基板側に進んだ光は基板に吸収されて、外部発光効率が十分に大きくならないという問題もある。以下にこれらの問題を解決した実施形態を説明する。

【0036】図7はその様な実施形態のLEDの断面図である。この実施形態では、ZB型の結晶であり且つ、格子定数が発光層の半導体に近いSiC基板71を用いていること、基板71上にはGaAlN/BP超格子層からなる光反射層72を形成してこの上にpn接合を構成するGaAlN/BP層73、74を積層していること、更にこの上にはWZ型のGaNコンタクト層75を形成していること、などが特徴である。素子両面には、オーミック電極76、77が形成されている。

【0037】このLED構造も、先の実施形態と同様に図2のMOCVD装置を用いて形成することができる。具体的な素子構成を説明すると、p型SiC基板71はAlドープ、キャリア濃度 $3 \times 10^{17}/cm^3$ であり、光反射層72は、2種類のGaAlN/BP超格子層の積層構造（積層周期は放射光の波長の約1/2の90 nm、キャリア濃度 $2 \times 10^{17}/cm^3$ 、厚さ6 μm ）である。

【0038】この反射層72上に、p型 $Ga_{0.5} Al_{0.5} N/BP$ 超格子層73（Mgドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/cm^3$ 、厚さ3 μm 、1.3 nm/0.7 nmの積層）、およびn型 $Ga_{0.5} Al_{0.5} N/BP$ 超格子層74（Siドープ、キャリア濃度 $2 \times 10^{16}/cm^3$ 、厚さ3 μm 、1 nm/1 nmの積層）が順次形成されている。コンタクト層75は5 μm でありその大部分がWZ型でバンドギャップ3.4 eVである。

【0039】この実施形態によれば、SiC基板を用いていることおよび超格子からなる反射層を用いていることから、発光層での転位発生が少なく、また発光層から基板側に放射される光が表面側に効率よく反射されて外部に取り出される結果、高い輝度が得られる。実際この実施形態の素子チップを図3のように樹脂ケースに封入して20 mcdの青色発光が確認された。

【0040】図8は、図7の実施形態を変形した実施形態であり、発光層部分にDH構造を導入したものである。すなわち図7と同様に、SiC基板71に超格子層構造の反射層72を形成した後、p型GaAlN/BP超格子層81（バンドギャップ3eV、キャリア濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ $2 \mu\text{m}$ ）、次いでアンドープGaAlN/BP超格子層82（バンドギャップ2.7eV、キャリア濃度 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 、厚さ $0.5 \mu\text{m}$ ）、n型GaAlN/BP超格子層83（バンドギャップ3eV、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ $2 \mu\text{m}$ ）が順次形成される。

【0041】p型GaAlN/BP超格子層81およびn型GaAlN/BP超格子層83は、 $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ （1.3nm）/BP（0.7nm）であり、アンドープGaAlN/BP多層膜82は、 $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ （1nm）/BP（1nm）である。それ以外は図7と同様である。具体的な製造方法や原料ガスなどもほぼ先の実施形態と同様である。

【0042】この実施形態によっても、先の実施形態と同様に高輝度の青色発光が認められる。

【0043】図9は、超格子構造の反射層とコンタクト層を持ち、かつ発光層を構成するpn接合部分に混晶層を用いた実施形態のLEDを示す断面図である。この実施形態ではp型GaP基板91を用い、この上に先の実施形態と同様にGaAlN/BP超格子層からなる反射層92が形成され、この反射層上にp型GaAlBNP混晶層93、n型GaAlBNP混晶層94が順次形成され、更にGaNコンタクト層95が形成されている。素子両面にオーミック電極96、97が形成されている。

【0044】p型混晶層93は、例えば、Mgドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ $3 \mu\text{m}$ の $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{N}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ であり、n型混晶層94は、Siドープ、キャリア濃度 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 、厚さ $3 \mu\text{m}$ の $\text{Ga}_{0.25}\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ である。

【0045】この実施形態によっても、GaP基板を用いているが超格子構造反射層92が良好なバッファ層として働く結果、良好なpn接合が得られ、また高い光取出し効率を得られて、高輝度青色発光が認められる。

【0046】図10は、混晶を用いた図9の実施形態を変形してDH構造とした実施形態のLEDである。GaP基板91上に超格子構造の反射層92が形成された後、この上にp型GaAlN/BP混晶層101、アンドープGaAlN/BP混晶層102およびn型GaAlN/BP混晶層103が順次形成されている。p型混晶層101は、バンドギャップ3eV、厚さ $2 \mu\text{m}$ 、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ の $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{N}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ であり、アンドープ混晶層102は、バンドギャップ2.7eV、厚さ $0.5 \mu\text{m}$ の $\text{Ga}_{0.25}$

$\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ であり、n型混晶層103はバンドギャップ3eV、厚さ $2 \mu\text{m}$ 、キャリア濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ の $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{N}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ である。

【0047】このような実施形態によっても、先の実施形態と同様に高輝度の青色発光が得られる。

【0048】以上の実施形態において、超格子構造の反射層の部分に混晶層を用いることもできる。その様な実施形態を以下に説明する。

【0049】図11は、その様な実施形態のLEDである。p型GaP基板11上にまず、僅かに組成が異なる2種の混晶層からなる多層構造の反射層112が形成される。2種の混晶層は、 $\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ と $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{N}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ であり、積層周期は90nmで全体で $6 \mu\text{m}$ 形成される。この反射層112上にp型GaAlN/BP層114、アンドープGaAlN/BP層114およびn型GaAlN/BP層115が順次形成されてpn接合が構成されている。この発光層上にはn型GaNコンタクト層116が形成されている。素子両面にはオーミック電極117、118が形成されている。pn接合を構成する部分は例えば図8と同様の構成とする。

【0050】この実施形態によっても、先の各実施形態と同様に高輝度の青色発光が得られる。GaAlN/BP超格子層の積層構造を成長させる場合に比べてGaAlBNP混晶層を成長させる場合のほうが成長速度が速く、したがって厚い反射層を短時間で形成することができるという利点も得られる。

【0051】図12は、図11の実施形態における発光層部分をシングルヘテロ構造とした実施形態であり、その発光層部分は例えば図9のそれと同じとする。これによっても、図11の実施形態と同様の効果が得られる。

【0052】図7から図12までの実施形態では、基板と発光層の間に反射層を介在させると同時に、光取り出し側にバンドギャップの大きい透明なGaNコンタクト層を設けた。しかし反射層を設けなくても、透明なコンタクト層を設けることである程度大きい効果が期待でき、これでも本発明は有効である。その様な実施形態を具体的に以下に説明する。

【0053】図13はその様な実施形態のLEDの断面図である。p型GaP基板121上にp型GaPバッファ層122、p型BPバッファ層123が順次形成され、更にこの上にp型GaAlN/BP超格子層124、n型GaAlN/BP超格子層125が順次形成され、pn接合を構成している。n型GaAlN/BP超格子層125上にn型GaNコンタクト層126が形成されている。素子チップ両面にはオーミック電極127、128が形成されている。

【0054】この素子構造も図2のMOCVD装置を用いて先に説明した実施形態とほぼ同様の条件で製造する

ことができる。具体的な素子構成を説明すれば、GaP基板121は、Znドープ、キャリア濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ であり、p型GaPバッファ層122およびp型BPバッファ層123は共に、Mgドープ、キャリア濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ $3 \mu\text{m}$ である。

【0055】p型GaAlN/BP超格子層124は、 $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ (1.3 nm) / BP (0.7 nm) の積層で厚さ $3 \mu\text{m}$ 、キャリア濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ とし、n型GaAlN/BP超格子層125は、 $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ (1 nm) / BP (1 nm) の積層で厚さ $3 \mu\text{m}$ 、キャリア濃度 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ とする。n型GaNコンタクト層126は、大部分がWZ型であり、厚さ $5 \mu\text{m}$ 、Siドープのキャリア濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ である。

【0056】この実施形態のLEDチップを図3のように樹脂封止して、約10 mcdの青色発光が確認された。

【0057】図14は、図13の実施形態を変形してDH構造とした実施形態のLEDである。図13と異なる点は、発光層部分のp型GaAlN/BP超格子層124とn型GaAlN/BP超格子層125の膜厚を $2 \mu\text{m}$ とし、これらの間に $0.5 \mu\text{m}$ のアンダーブレイクGaAlN/BP超格子層131を介在させている点である。p型GaAlN/BP超格子層124およびn型GaAlN/BP超格子層125は、 $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ (1.3 nm) / BP (0.7 nm) でバンドギャップ3 eV、アンダーブレイクGaAlN/BP超格子層131は、 $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ (1 nm) / BP (1 nm) でバンドギャップ2.7 eVである。

【0058】この実施形態によれば、図13の実施形態より僅かに輝度の高い青色発光が認められた。

【0059】図15は、図13の実施形態において、pn接合を構成する部分にGaAlN/BP超格子層に代ってGaAlBNP混晶層を用いた実施形態のLEDである。この混晶層は先の実施形態で説明したように図2のMOCVD装置を用いてその操作を変更することにより容易に形成することができる。図15において、図13と異なる点は、pn接合を構成する部分が、p型 $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{N}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ 混晶層124'とn型 $\text{Ga}_{0.25}\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ 混晶層125'となっていることである。

【0060】この実施形態によっても、高輝度の青色発光LEDが得られる。

【0061】図16はさらに図15の実施形態を変形して、DH構造とした実施形態のLEDである。すなわち図15の構造に対して、p型 $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{N}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ 混晶層124'とn型 $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{N}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ 混晶層125'の間に、アンダーブレイクの $\text{Ga}_{0.25}\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ 混晶層141を介在させている。p型 $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{N}_{0.6}\text{P}_{0.4}$

$_{0.4}$ 混晶層124'とn型 $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{N}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ 混晶層125'はそれぞれ $2 \mu\text{m}$ でバンドギャップは3 eV、アンダーブレイクの $\text{Ga}_{0.25}\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ 混晶層141は $0.5 \mu\text{m}$ でバンドギャップは2.7 eVである。

【0062】この実施形態によっても同様に高輝度の青色発光が認められる。

【0063】本発明のLEDにおける発光層に用いる化合物半導体材料は、BPの低イオン性とZB構造、およびGaAlNの広いバンドギャップの特性を併せ持つものであるが、GaAlN層部分にアクセプタ不純物が入るとNが抜けるという自己補償効果があり、高濃度のp型ドーピングが難しい。この点を解決するために、GaAlN/BP超格子層を形成する際に、p型に関しては低イオン性のBP層にのみ選択的に不純物をドーピングすることが有効であることが判明した。

【0064】GaAlN/BP超格子層全体にp型不純物をドーピングすると、GaAlN層での自己補償効果の他、欠陥が多く発生して結局全体として高いキャリア濃度が得られないのに対し、BP層にのみ選択的にp型不純物をドーピングすると、自己補償効果の影響を受けず、また欠陥の発生もないため、結果的にドーピングした不純物の多くがキャリアとして有効に活性化されるものと思われる。

【0065】図17(a)(b)は、その様なドーピング法を示す概念図である。(a)はp型ドーピングの場合であり、(b)はn型ドーピングの場合である。いずれも、BP層とGaAlN層が交互に所定周期で積層された超格子構造を基本とするが、(a)ではBP層にのみMgがドーピングされ、(b)ではGaAlN層にのみSiがドーピングされている。

【0066】この様な超格子構造半導体層の成長と選択的な不純物ドーピングは、図2のMOCVD装置により可能である。すでに説明した実施形態における超格子層形成と同様の条件でGaAlN/BP超格子層を形成し、n型に関してはGaAlN層にSiを、p型に関してはBP層にMgをそれぞれドーピングした。n型の場合はGaAlN層とBP層に同時にSiをドーピングしてもよいが、BPは有効質量が非常に大きくn型ドーピングには適さない。この選択ドーピングにより、p型、n型共に $10^{18}/\text{cm}^3$ オーダーのキャリア濃度の超格子半導体膜が得られることが確認された。したがってこの選択ドーピングは本発明のLEDを製造する際にも有効である。

【0067】なおp型ドーピングの際、GaAlN層に僅かのMgが混入することは差支えない。

【0068】本発明のLEDにおいて、発光層と良好な格子整合がとれる適当な基板がないこと、また基板による光吸収が大きいことが問題であることは、既に述べた。この点を解決する一つの有効な方法として、基板は

あくまでも結晶成長のためにのみ用い、所望の結晶成長が終了した後に基板をエッチング除去して、その基板除去面を光取り出し面とすることが考えられる。その際、必要な発光層を成長させた後、その表面には発光波長に対して透明な厚いコンタクト層を形成し、このコンタクト層側を下にして基台にマウントすることが望ましい。その様な実施形態を以下に説明する。

【0069】図18は、その様な実施形態のLEDである。図は結晶成長に用いられた基板が既に除去されたLEDチップが基台（ヘッダー）にマウントされている様子を示している。これを製造工程にしたがって説明すると、例えばp型GaP基板（図では示されていない）を用いてまずこの上にp型BPバッファ層174が1 μ m程度形成される。このバッファ層174上には、p型GaAlN/BP超格子層173、n型GaAlN/BP超格子層174が順次積層形成される。

【0070】p型GaAlN/BP超格子層173は、Mgドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、Ga_{0.5}Al_{0.5}N（1.3nm）/BP（0.7nm）の2nm積層周期であり、n型GaAlN/BP超格子層174は、Siドープ、キャリア濃度 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 、Ga_{0.5}Al_{0.5}N（1nm）/BP（1nm）の2nm積層周期である。こうして形成されたpn接合発光層上に、大部分がWZ型であるGaNコンタクト層171が十分厚く、例えば50 μ m形成される。

【0071】以上の結晶成長は、先の各実施形態で説明したと同様に図2のMOCVD装置を用いて行われる。コンタクト層171はWZ型であって結晶の質は劣るが、発光層部分は既に形成されているので、発光効率の低下をもたらすことはない。そして結晶成長後、GaP基板は機械研磨され、さらに2%臭素メタノール溶液でエッチングされて除去される。そしてBPバッファ層174上にオーミック電極175が形成される。このオーミック電極175をマスクとしてBPバッファ層174は一部コンタクト層として残してエッチング除去される。こうして得られたLEDチップは、GaNコンタクト層171側を下にして、基台178上にn側のオーミック電極176を介して取り付けられる。

【0072】このLEDを樹脂レンズに埋め込むことにより、約20mcdの青色発光が確認された。

【0073】図19は、図18の実施形態を変形してDH構造とした実施形態のLEDである。基本的な構成および製造方法は、図18と同様である。異なる点を説明すると、この実施形態では、p型GaAlN/BP超格子層173とn型GaAlN/BP超格子層172の間にアンドープGaAlN/BP超格子層181を介在させてDH構造を実現している。

【0074】具体的には、p型GaAlN/BP超格子層173は、バンドギャップ3eV、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ2 μ mであり、n型GaAlN/

BP超格子層172はバンドギャップ3eV、キャリア濃度 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 、厚さ2 μ mであり、アンドープGaAlN/BP層181は、バンドギャップ2.7eV、厚さ0.5 μ mである。バンドギャップは、先の各実施形態と同様に、超格子層を構成するGaAlN層とBP層の膜厚比により設定される。

【0075】この実施形態によって、更に高輝度の青色発光が認められる。

【0076】図20は、更に図19の実施形態の変形例である。この実施形態では、基板上に形成するBPバッファ層174'を光吸収が問題にならない程度に薄く、例えば0.1 μ m程度に形成し、これをそのまま残している。この実施形態によってもほぼ同様の効果が得られる。

【0077】図21および図22は、それぞれ図18および図19の構成において、発光層であるpn接合部分に混晶層を用いた実施形態のLEDである。すなわち図18のn型GaAlN/BP超格子層172およびp型GaAlN/BP超格子層173の部分に、これらと等価な平均組成を持つZB型のn型GaAlBNP混晶層172'およびp型GaAlBNP混晶層173'を用いたものが図21である。

【0078】図19のn型GaAlN/BP超格子層172、アンドープGaAlN/BP超格子層181およびp型GaAlN/BP超格子層173の部分にそれぞれ、これらと等価な平均組成を持つZB型のn型GaAlBNP混晶層172'、アンドープGaAlBNP混晶層181'およびp型GaAlBNP混晶層173'を用いたものが図22である。

【0079】これらの実施形態においても、同様に高輝度の青色発光が認められる。

【0080】本発明は、上記した実施形態に限られない。例えば混晶を利用した実施形態において、組成は $x+y+z$ として、 $x=y=0.25$ 、 0.3 の場合を説明したが、この組成に限られるものではない。この混晶を用いる場合、 x と y の和または比を変化させることにより、バンドギャップを自由に設定することができるが、発光層の平均組成が、 $x+y \leq 0.4$ になると、バンド構造が直接遷移型から間接遷移型になってしまうので好ましくない。なおこのことは、多層膜を用いた実施形態についてもいえる。

【0081】また各実施形態では透明コンタクト層としてGaN層を用いたが、一般にWZ型を示すGa_vAl_{1-v}N（ $0 \leq v \leq 1$ ）を用いることが可能である。さらに上述した各実施形態において、GaAlN層とBP層間の格子整合をより良好なものとするために、III族元素としてB、Ga、Al他にInなどを少量混合してもよい。同様にV族元素としてAs、Sbを混合することができる。

【0082】また原料ガスとしては、Ga原料としてト

リエチルガリウム (TEG)、Al原料としてトリエチルアルミニウム (TEA)、B原料としてトリメチルボロン (TMB) などを使用することができ、さらにN原料としてヒドラジン (N_2H_4) のほか、 $Ca(C_2H_5)_3 \cdot NH_3$ 、 $Ga(CH_3)_3 \cdot N \cdot (CH_3)_3$ などの、アダクトと呼ばれる有機金属化合物を用いることができる。

【0083】その他、本発明はその趣旨を逸脱しない範囲で種々変形して実施することができる。

【0084】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、広いバンドギャップを持つ5元素の新しい化合物半導体材料を用いて、これまでにない高輝度の青色発光LEDを実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】超格子層を用いた本発明の一実施形態による青色LEDを示す断面図。

【図2】図1のLED製造に用いるMOCVD装置を示す図。

【図3】図1の青色LEDチップを樹脂ケースに埋め込んだ状態を示す図。

【図4】超格子層を用いた他の実施形態によるDH構造の青色LEDを示す断面図。

【図5】混晶層を用いた実施形態の青色LEDを示す断面図。

【図6】混晶層を用いた実施形態のDH構造の青色LEDを示す断面図。

【図7】超格子構造反射層を設けた実施形態の青色LEDを示す断面図。

【図8】超格子構造反射層を設けた実施形態のDH構造の青色LEDを示す断面図。

【図9】発光層に混晶層を用いて超格子構造反射層を設けた実施形態の青色LEDを示す断面図。

【図10】発光層に混晶層を用いて超格子構造反射層を設けた実施形態のDH構造の青色LEDを示す断面図。

【図11】超格子反射層部分に混晶層を用いた実施形態のDH構造の青色LEDを示す断面図。

【図12】超格子反射層部分に混晶層を用いた他の実施形態の青色LEDを示す断面図。

【図13】発光層上に透明コンタクト層を設けた実施形態の青色LEDを示す断面図。

【図14】発光層上に透明コンタクト層を設けた実施形態のDH構造の青色LEDを示す断面図。

【図15】発光層部分に混晶層を用い発光層上に透明コンタクト層を設けた実施形態の青色LEDを示す断面

図。

【図16】発光層部分に混晶層を用い発光層上に透明コンタクト層を設けた実施形態のDH構造の青色LEDを示す断面図。

【図17】本発明に有用な選択ドーピング法を説明するための図。

【図18】成長基板を除去してマウントする実施形態の青色LEDを示す断面図。

【図19】成長基板を除去してマウントする実施形態のDH構造の青色LEDを示す断面図。

【図20】成長基板を除去してマウントする他の実施形態のDH構造の青色LEDを示す断面図。

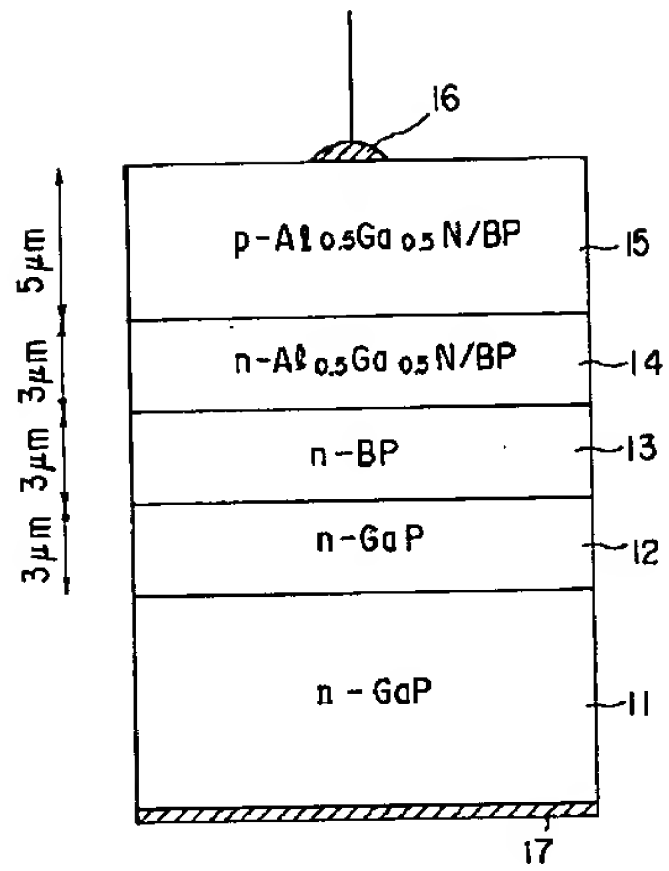
【図21】発光層部に混晶層を用い成長基板を除去してマウントする実施形態の青色LEDを示す断面図。

【図22】発光層部に混晶層を用い成長基板を除去してマウントする実施形態のDH構造の青色LEDを示す断面図。

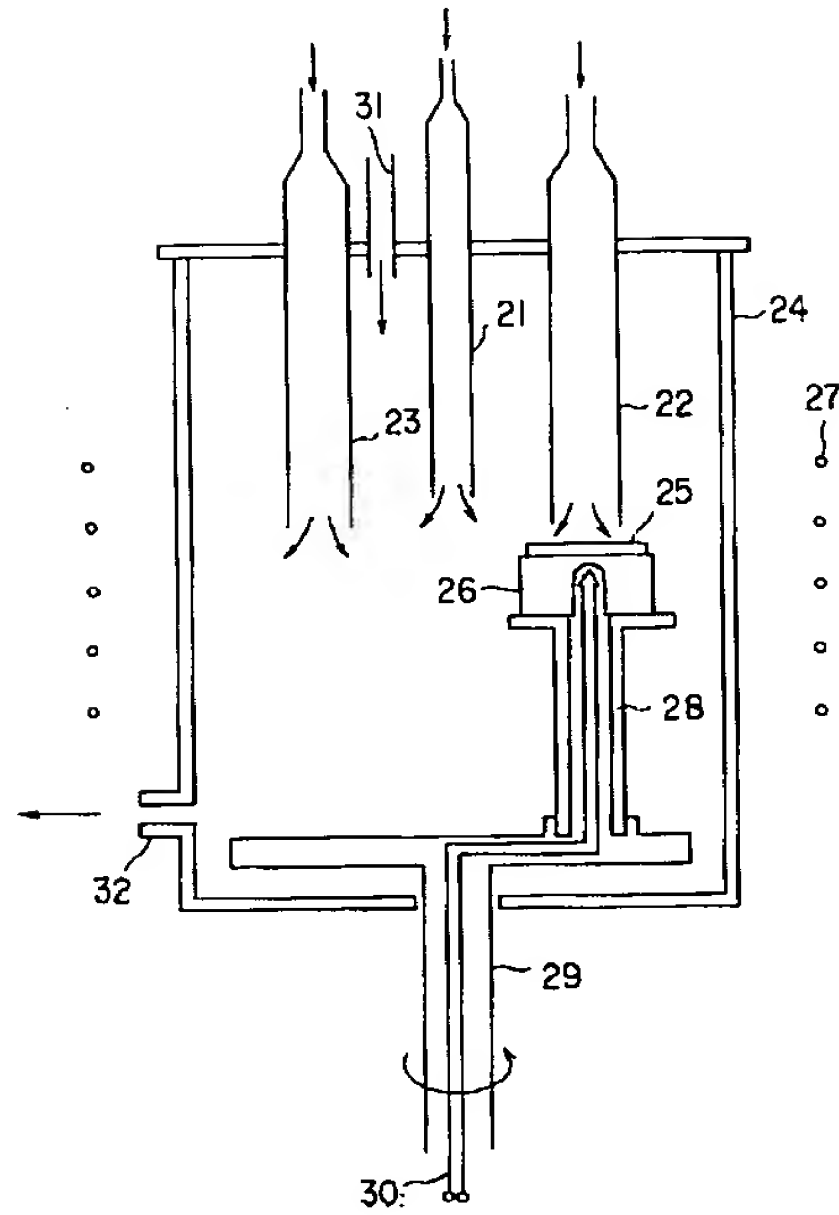
【符号の説明】

11, 41, 51, 61, 91, 111, 121...GaP基板
 12, 42, 52, 62, 122...GaPバッファ層
 13, 43, 53, 63, 123, 174, 174'...BPバッファ層
 14, 46, 74, 83, 115, 125, 172...n型GaAlN/BP超格子層
 15, 44, 73, 81, 113, 124, 173...p型GaAlN/BP超格子層
 16, 17, 47, 48, 56, 57, 67, 68, 76, 77, 96, 97, 117, 118, 127, 128, 175, 176...オーミック電極
 45, 82, 114, 131, 181...アンドープGaAlN/BP超格子層
 54, 66, 94, 103, 125'...n型GaAlBNP混晶層
 55, 64, 93, 101, 124'...p型GaAlBNP混晶層
 65, 102, 141...アンドープGaAlBNP混晶層
 71...SiC基板
 72, 92...超格子構造反射層
 75, 95, 116, 126, 171...GaNコンタクト層
 112...混晶膜反射層
 178...基台

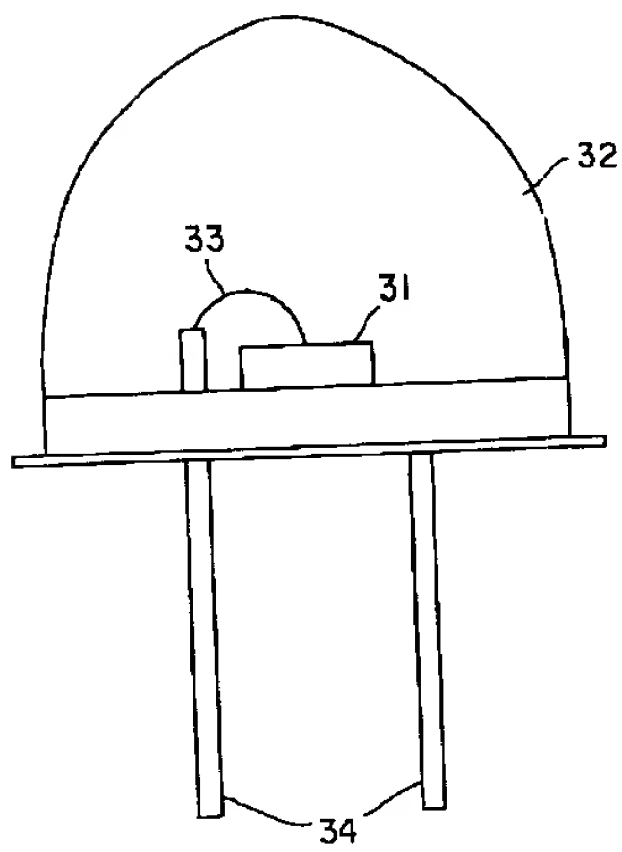
【図 1】



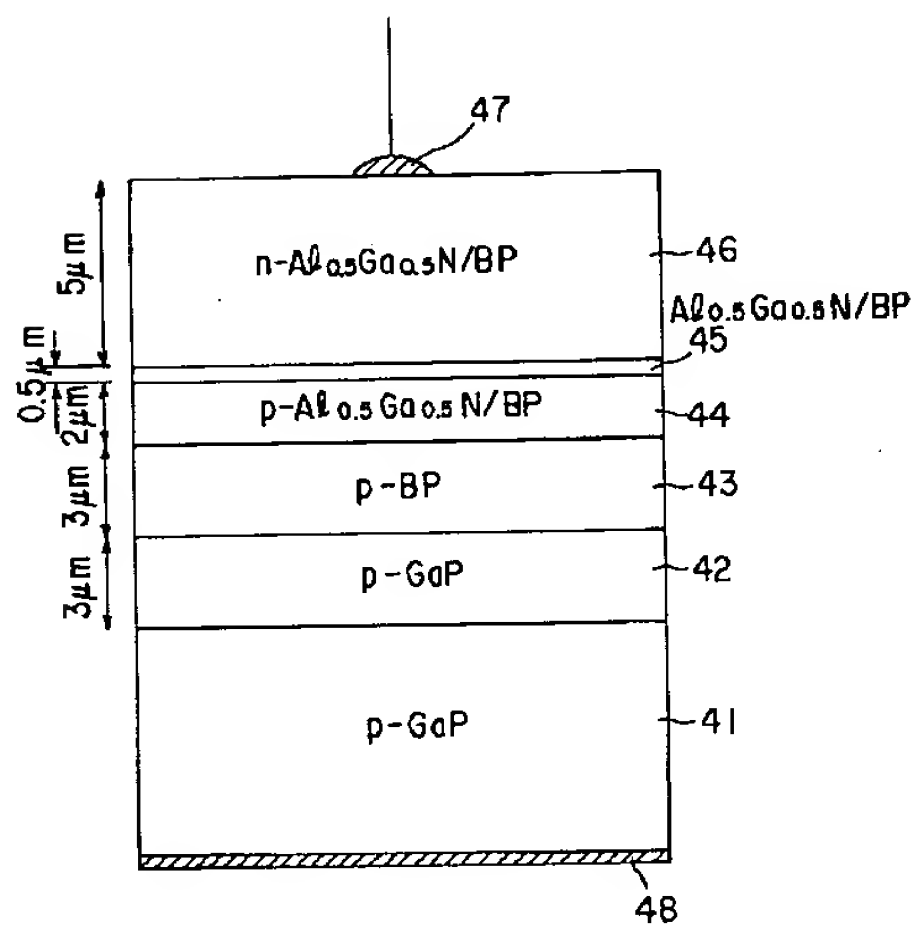
【図 2】



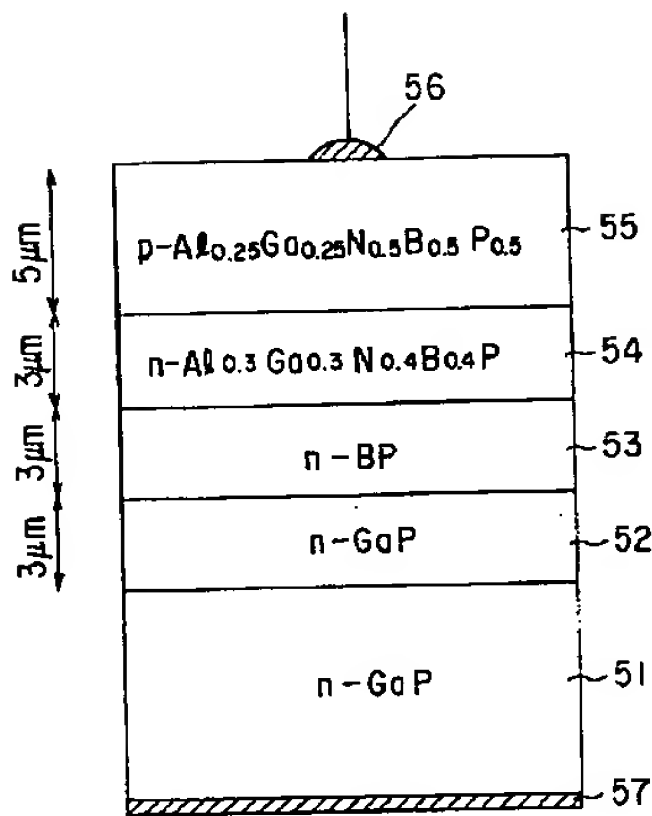
【図 3】



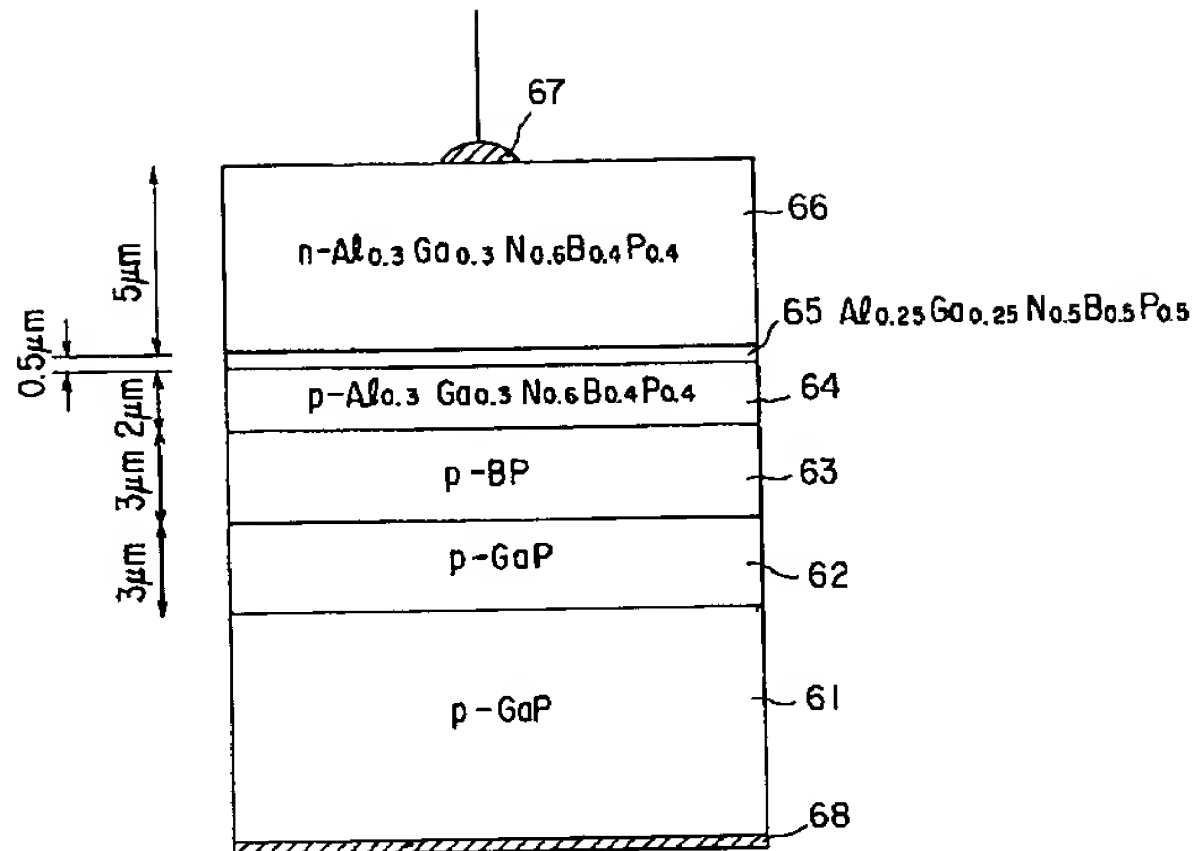
【図 4】



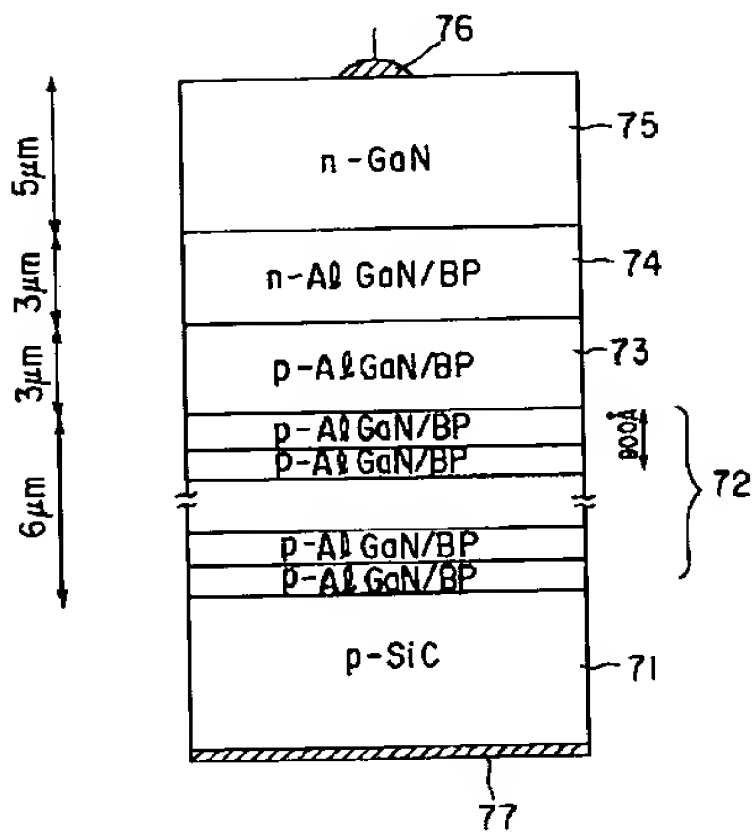
【図 5】



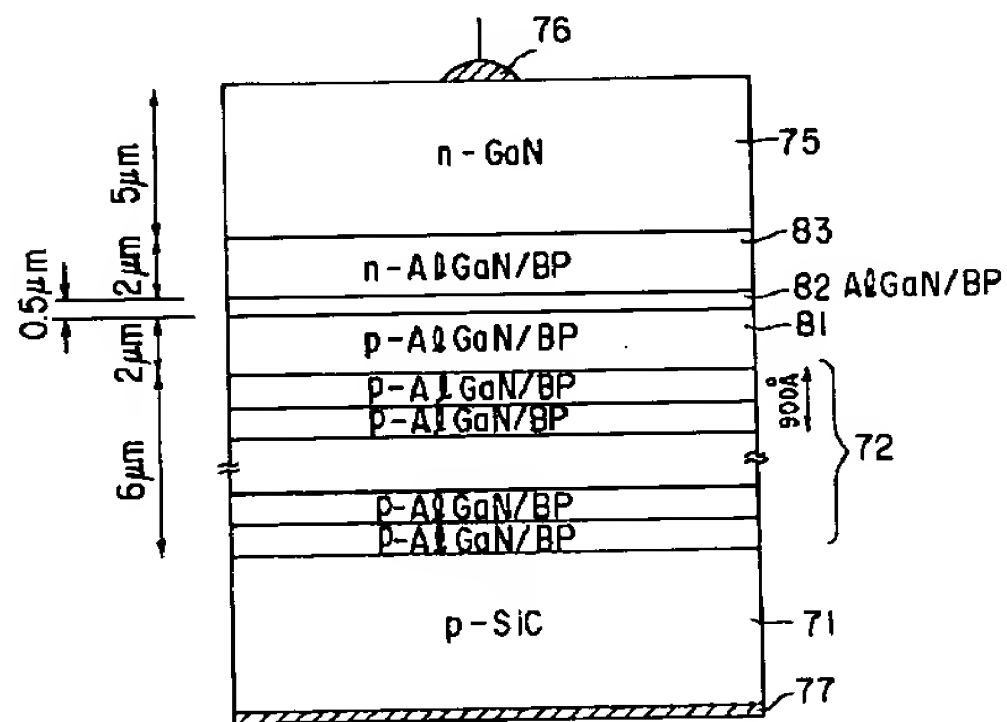
【図 6】



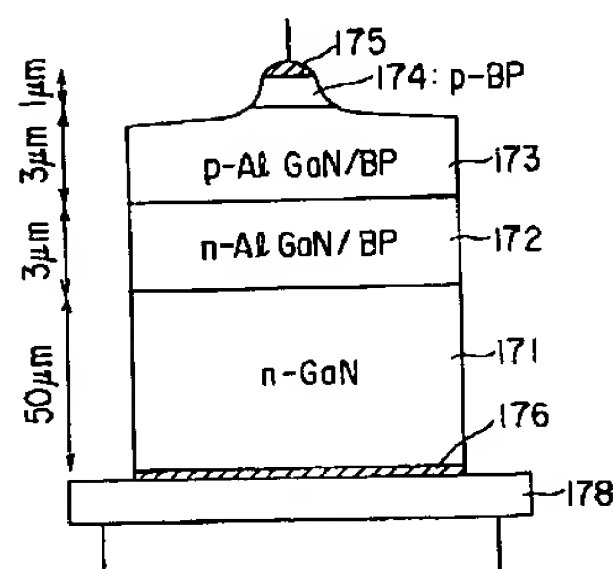
【図 7】



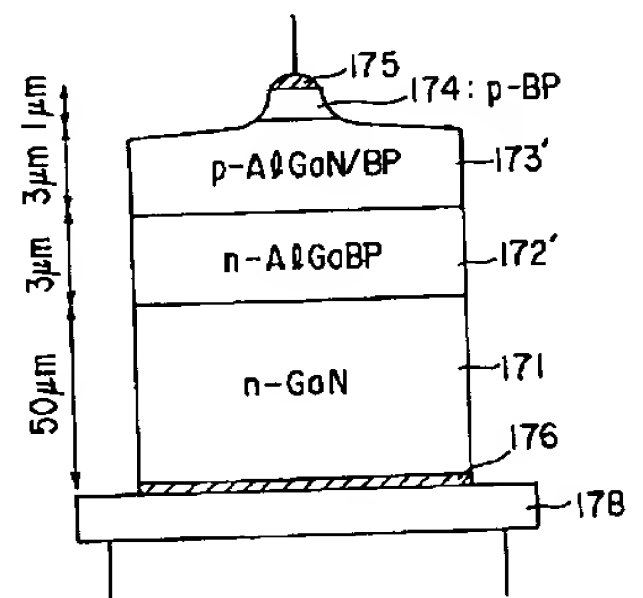
【図 8】



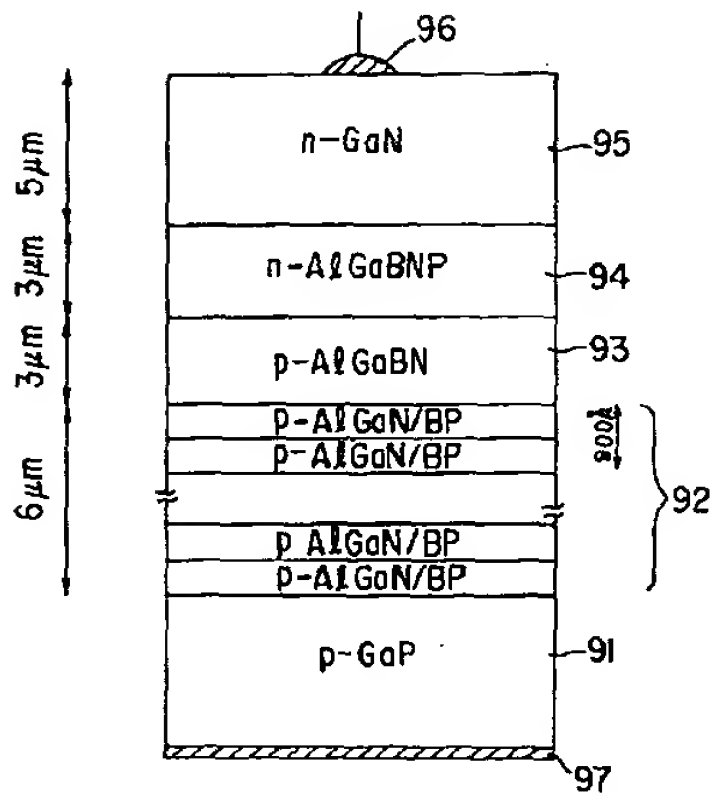
【図 18】



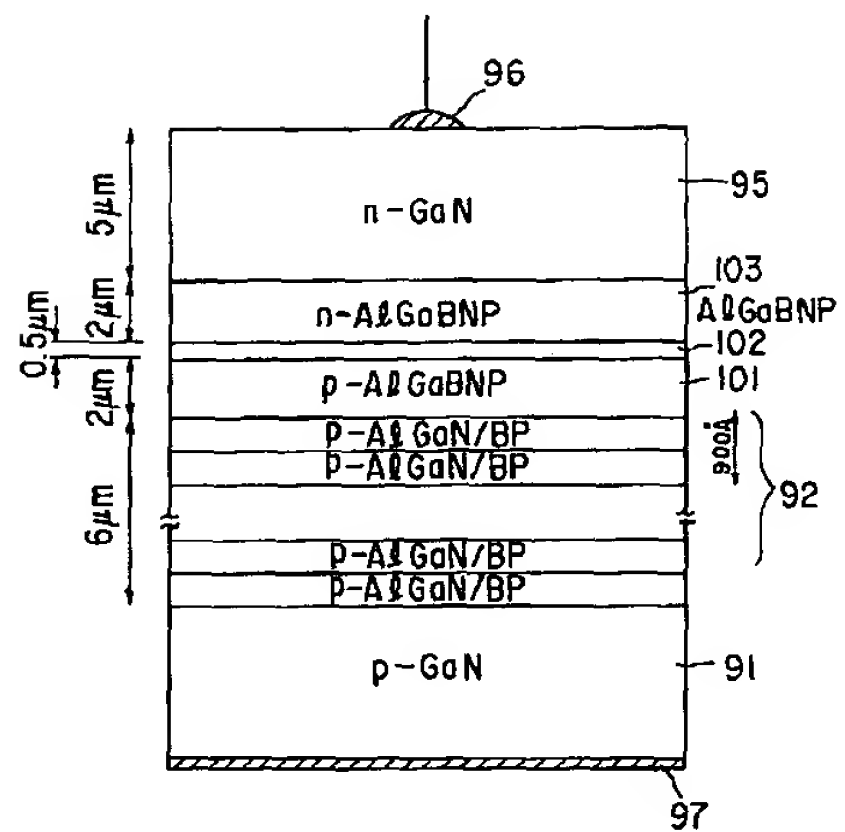
【図 21】



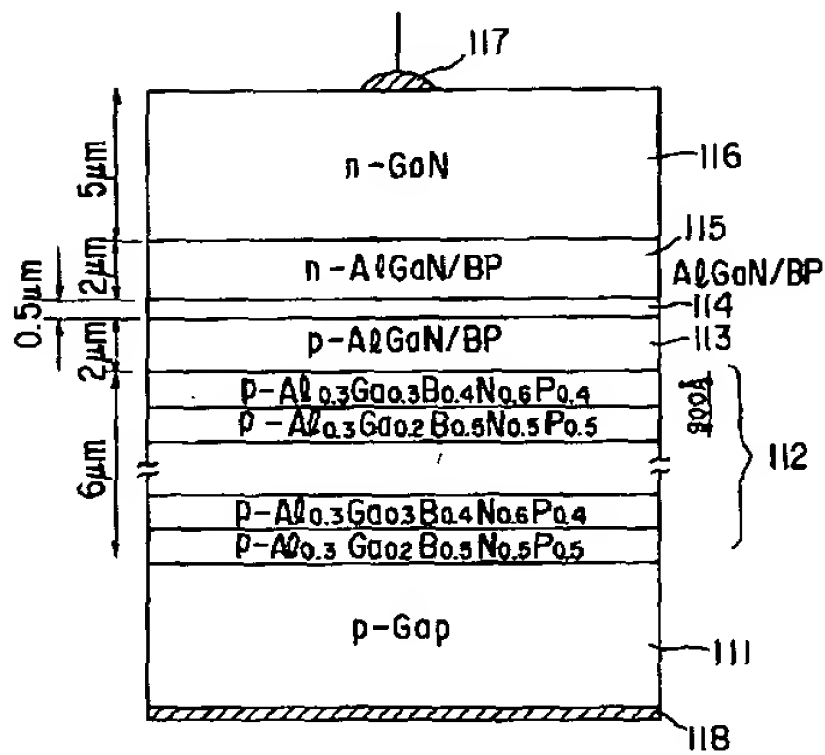
【図9】



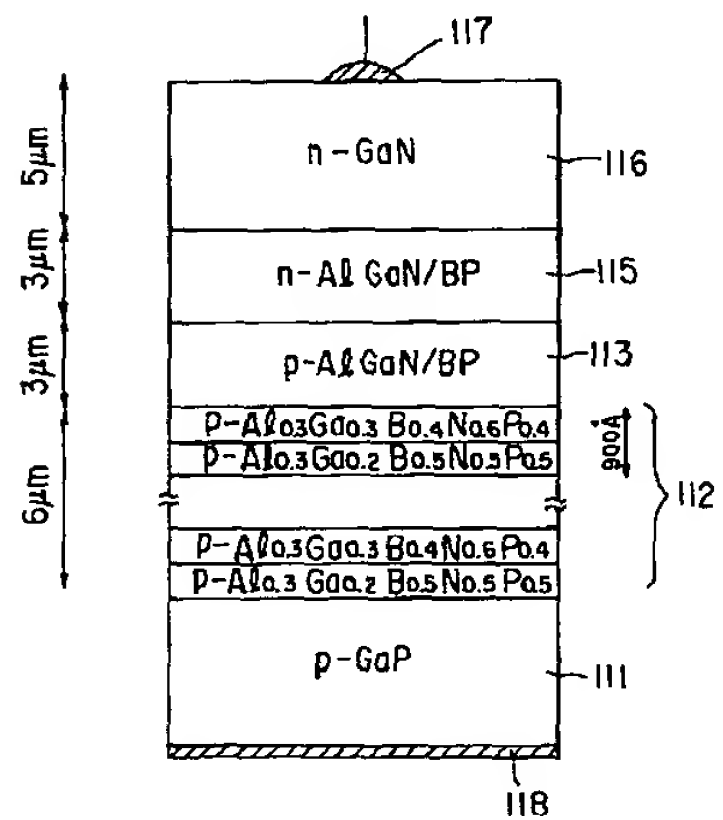
【図10】



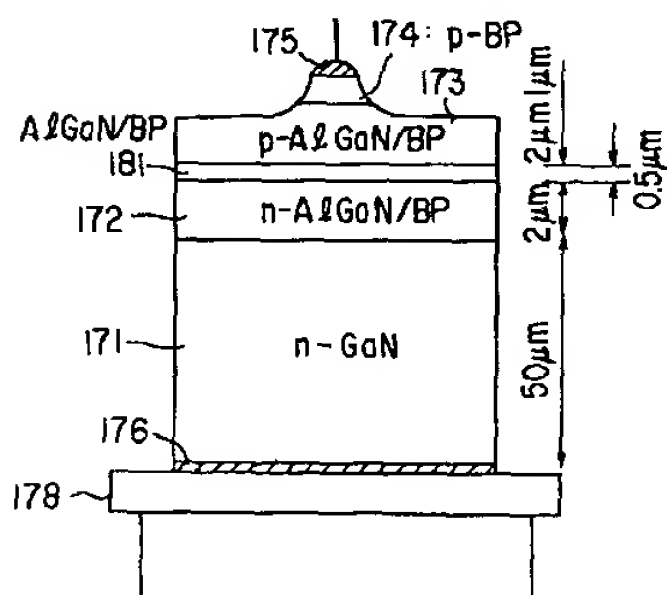
【図11】



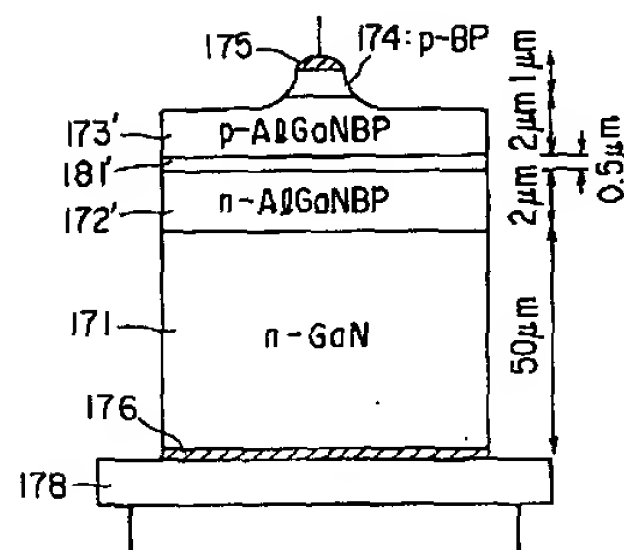
【図12】



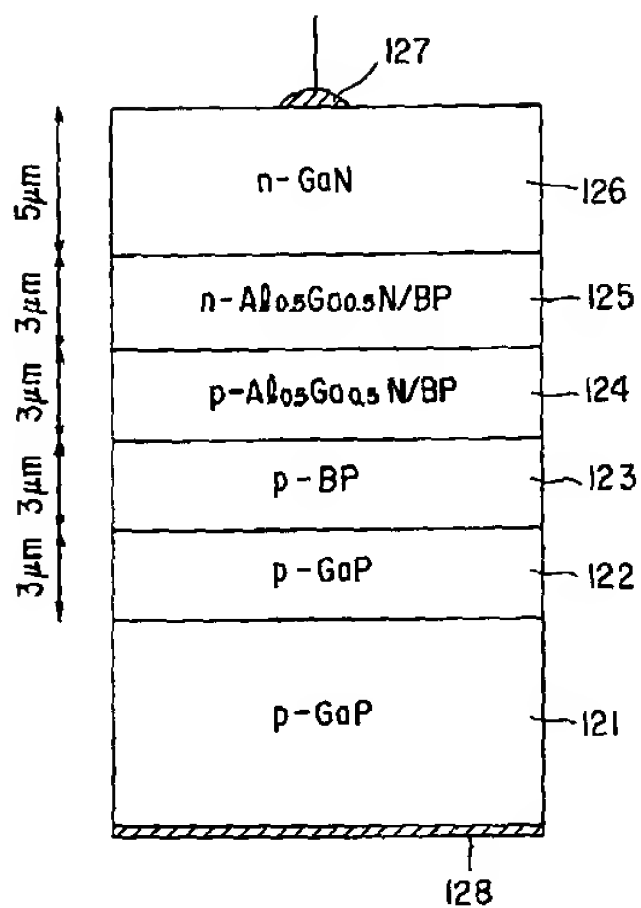
【図19】



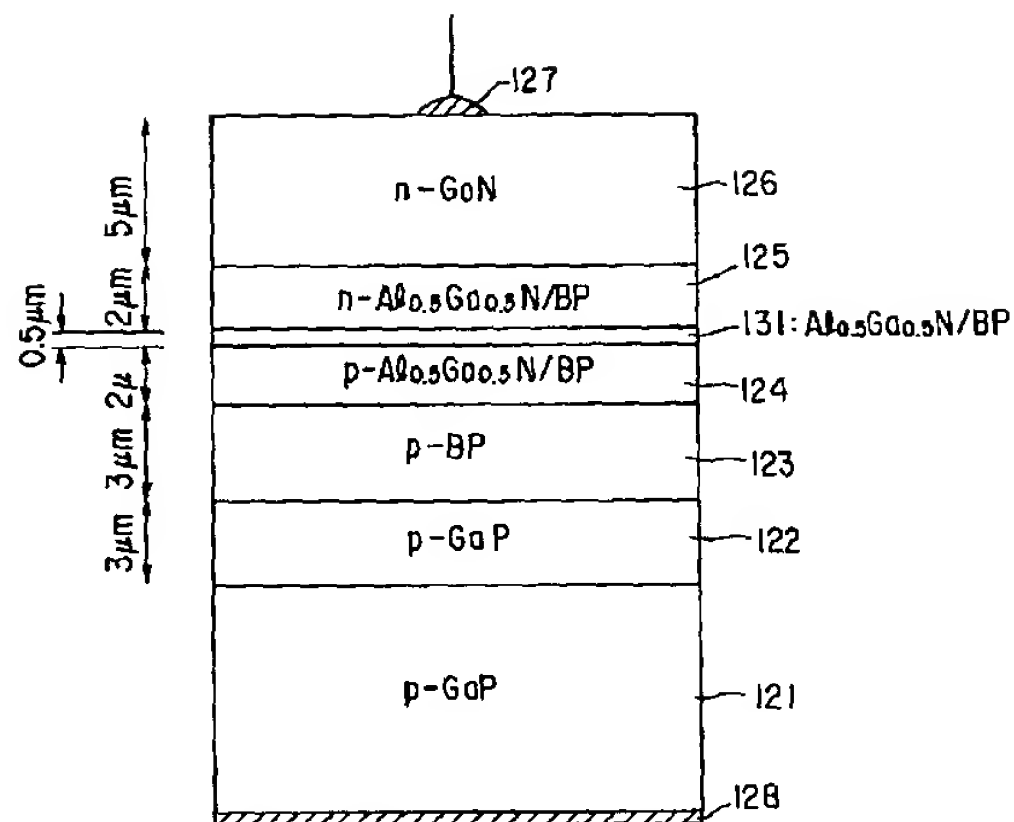
【図22】



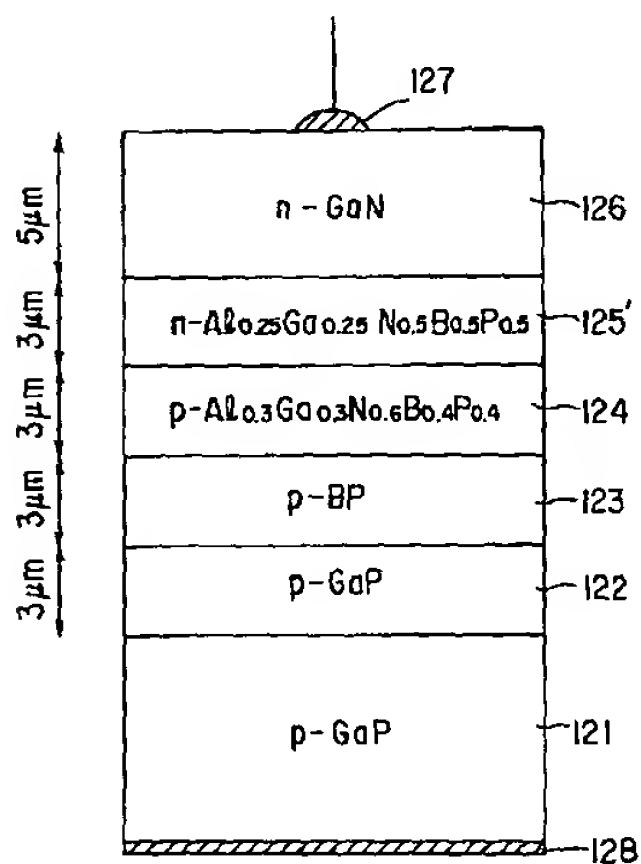
【図 1 3】



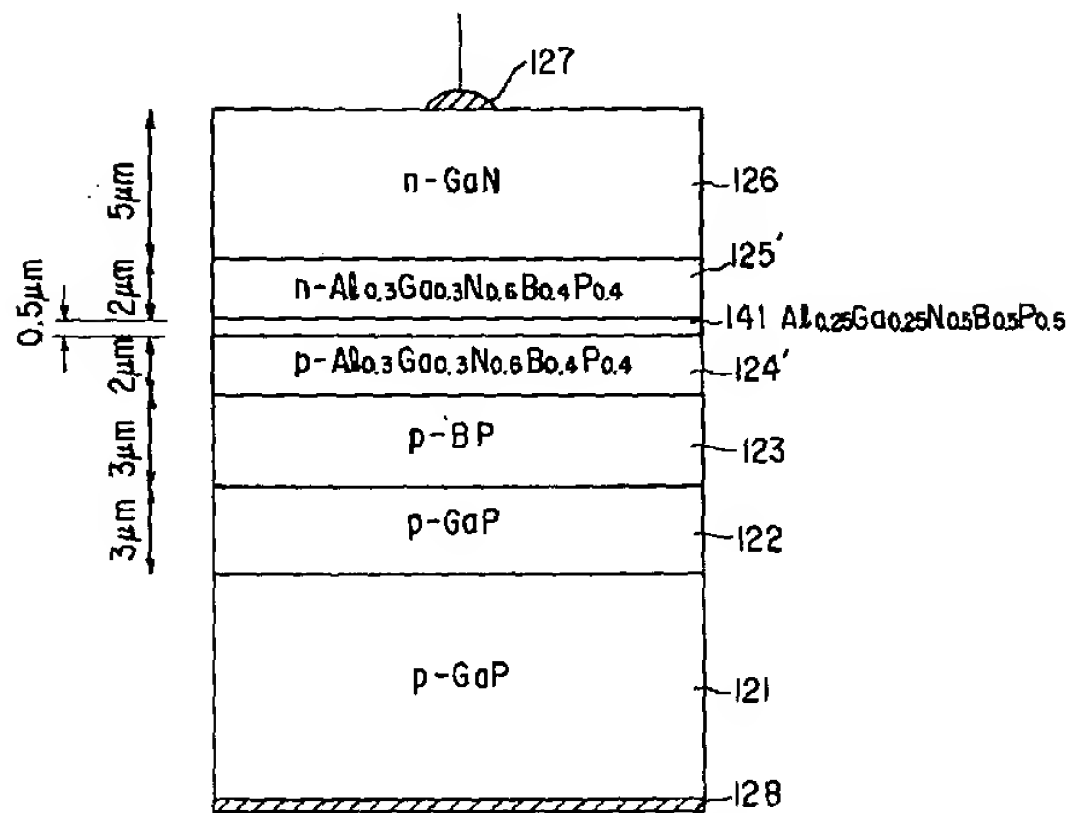
【図 1 4】



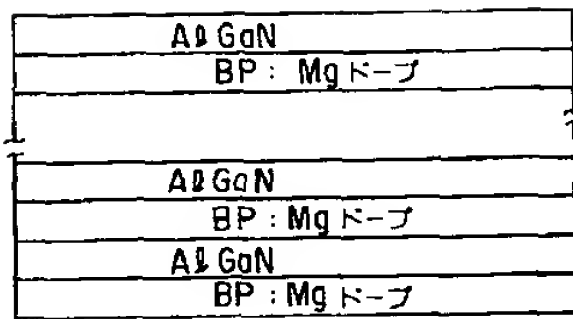
【図 1 5】



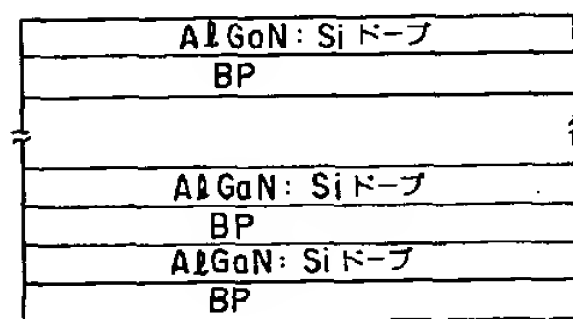
【図 1 6】



【図17】



(a) p型



(b) n型

【図20】

